

Flame resistant heat-activated pressure sensitive adhesive

Publication number: DE10322898

Also published as:

Publication date: 2004-12-16



EP1479746 (A2)

Inventor: HUSEMANN MARC (DE); ZOELLNER STEPHAN (DE)

Applicant: TESA AG (DE)

Classification:

- **international:** C09J143/02; H05K3/38; C09J143/00; H05K3/38; (IPC1-7): C09J133/08; C09J7/02

- **european:** C09J143/02

Application number: DE20031022898 20030521

Priority number(s): DE20031022898 20030521

Report a data error here

Abstract not available for DE10322898

Abstract of corresponding document: **EP1479746**

Pressure-sensitive adhesive materials (especially flameproof acrylic adhesive materials complying with DIN 40633) contain at least 15 wt% of a covalently-bonded phosphorus-containing monomer.

Independent claims are also included for (1) a method (M1) for the production of these materials by radical or anionic polymerisation of a monomer mixture containing 50-85 wt% (meth)acrylic acid or ester of formula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}1)\text{COOR}2$ and 15-50 wt% vinyl compounds and/or copolymerisable (meth)acrylate esters with at least one phosphorus atom (2) a method (M2) for the production of adhesive tape by reducing the solvent content of the above material to below 1%, coating the material onto a base material (by roller-coating, through a melt nozzle or by extrusion coating) and then crosslinking the material (3) adhesive tape made by this method, in which the adhesive material (and possibly also the base material) is flame-resistant according to the above standard R1 = H or methyl; R2 = H or 1-20C alkyl

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt



(10) DE 103 22 898 A1 2004.12.16

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 22 898.5

(51) Int Cl. 7: C09J 133/08

(22) Anmeldetag: 21.05.2003

C09J 7/02

(43) Offenlegungstag: 16.12.2004

(71) Anmelder:

tesa AG, 20253 Hamburg, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 197 32 958 A1

DE 195 08 530 A1

DE 100 42 732 A1

(72) Erfinder:

Husemann, Marc, Dr., 22605 Hamburg, DE; Zöllner, Stephan, Dr., 22043 Hamburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: Flammfeste und Hitze-aktivierbare Haftklebemassen

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Haftklebemassen mit mindestens 15 Gew.-% eines phosphorhaltigen kovalent gebundenen Monomers. Die Haftklebemassen basieren bevorzugt auf Poly(meth)acrylat. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieser Haftklebemassen, ein Verfahren zur Herstellung von Haftklebebändern mittels der Haftklebemasse sowie die Verwendung der Haftklebemassen für flammfeste und Hitze-aktivierbare Haftklebebänder.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Haftklebemassen mit phosphorhaltigen Verbindungen.

[0002] Im Zeitalter der Computerisierung werden mehr und mehr elektronische Teile verarbeitet und auch miteinander verklebt. Durch die Miniaturisierung werden ebenfalls immer höhere Anforderungen an die Haftklebemassen gestellt. So können z.T. sehr hohe Temperaturen in den elektronischen Schaltkreisen auftreten oder die Haftklebemassen müssen Schwalllötbeständig sein. Durch das Schwalllötbad werden z.B. auf Schaltkreisen Lötverbindungen hergestellt. Hierbei treten z.T. Temperaturen von größer 280°C, so dass die Gefahr besteht, dass sich die Haftklebemassen unter diesen Temperaturen entzünden.

Stand der Technik

[0003] Daher werden bevorzugt für diese Haftklebemassen Flammenschutzmittel eingesetzt. Diese Technik ist bereits seit langem bekannt. So können z.B. Phosphate, Brom- und Chlorhaltige Verbindungen, Al-Verbindungen oder Schwefelhaltige Verbindungen eingesetzt werden.

[0004] Insbesondere die halogenhaltigen Zusätze werden heute aus Umweltgründen nur noch sehr begrenzt eingesetzt, da bei einem eventuellen Recyclingprozess z.B. Dioxine freigesetzt werden würden.

[0005] Die übrigen Zusätze besitzen ebenfalls Nachteile, da sie häufig aufwendig in die Haftklebemasse eingearbeitet werden müssen und z.T. auch bei längerer Anwendung zum migrieren neigen, so dass sich die klebtechnischen Eigenschaften drastisch verändern. Ferner werden z.T. äußerst große Mengen benötigt und eine Flammfestigkeit zu erreichen, die wiederum die klebtechnischen Eigenschaften verschlechtern und das Migrationsproblem vergrößern.

Aufgabenstellung

[0006] Aufgabe der Erfindung ist es daher, flammfeste und Hitze-aktivierbare Haftklebemassen zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Stand der Technik nicht aufweisen.

[0007] Gelöst wird die Aufgabe überraschend und für den Fachmann in nicht vorhersehbarer Weise durch den Einsatz von Haftklebemassen, die zu mindestens 15 Gew.-% eines phosphorhaltigen kovalent gebunden Monomers enthalten. Die Unteransprüche betreffen bevorzugte Weiterentwicklungen dieser Haftklebemassen.

[0008] Nach einer Ausführungsform der Erfindung bestehen die Haftklebemassen aus einer Monomerenzusammensetzung mit

- a) 50 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, aus Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern und/oder deren freien Säuren mit der Formel



wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 und R_2 eine Alkylkette mit 1 bis 20 C-Atomen oder H ist, und

- b) 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, aus Vinylverbindungen, copolymerisierbaren Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern mit jeweils mindestens einem Phosphoratom, wobei in (I) die Alkylkette R_2 4 bis 14 C-Atome umfasst, bevorzugterweise in (I) die Alkylkette R_2 4 bis 9 C-Atome umfasst.

[0009] Neben dem Monomer in a) sind Photoinitiatoren mit einer copolymerisierbaren Doppelbindung als Comonomer enthalten, wobei auch neben dem Comonomer aromatische Vinylverbindungen als weitere Monomere enthalten sein können.

[0010] Die Haftklebemassen enthalten Harze und/oder Weichmacher (Plastifizierungsmittel), Füllstoffe, Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel, Alterungsmittel sowie Vernetzer, wobei die Haftklebemassen auch Vernetzer und Promotoren zur Vernetzung oder bei einer Vernetzung mit UV-Licht UV-absorbierende Photoinitiatoren enthalten können.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Haftklebemassen besteht darin, dass mit Monomeren mit einer Zusammensetzung von

- a) 50 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, aus Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäure-

reestern und/oder deren freien Säuren mit der Formel



wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 und R_2 eine Alkylkette mit 1 bis 20 C-Atomen oder H ist, und

b) 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, aus Vinylverbindungen, copolymerisierbaren Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern mit jeweils mindestens einem Phosphoratom,

eine radikalische oder anionische Polymerisation durchgeführt wird. Für die radikalische Polymerisation werden Initiatorsysteme mit weiteren radikalischen Initiatoren eingesetzt. Als Initiatoren werden für die radikalische Polymerisation thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxo-Initiatoren eingesetzt. Die Reaktionszeit bei der radikalischen Polymerisation beträgt bevorzugterweise zwischen 2 bis 72 Stunden. Während der radikalischen Polymerisation auf 50° C bis 160° C erwärmt wird.

[0012] Das Verfahren zur Herstellung von Haftklebebändern mittels der erfindungsgemäßen Haftklebemasse wird in der Weise durchgeführt, dass

- a) das Lösemittel bis zu einem Restanteil von < 1 % aus der Haftklebemasse entfernt wird, anschließend
- b) die Haftklebemasse mittels Walzenbeschichtung oder über eine Schmelzdüse oder mittels Extrusionsbeschichtung auf ein Trägermaterial aufgetragen wird, und dann
- c) die Haftklebemasse vernetzt wird.

[0013] Ferner sieht die Erfindung die Verwendung von erfindungsgemäßen Haftklebemassen für flammfeste und Hitze-aktivierbare Haftklebebänder vor. Die Verwendung von Haftklebebändern und Haftklebemassen erfolgt für die Herstellung bzw. Verklebung von Flexible Printed Circuit Boards.

Haftklebemassen

[0014] Die erfindungsgemäßen Haftklebemassen basieren bevorzugt auf Poly(meth)acrylaten.

[0015] Die Monomere werden bevorzugt dermaßen gewählt, dass die resultierenden Polymere bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen als Haftklebemassen eingesetzt werden können, insbesondere derart, dass die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften entsprechend des „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989) besitzen.

[0016] Die haftklebrigen Polymere lassen sich bevorzugt durch Polymerisation einer Monomer-mischung gewinnen, welche sich aus

- a) zu 50–85 Gew.-% aus Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern und/oder deren freien Säuren mit der Formel



wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 und R_2 eine Alkylkette mit 1–20 C-Atomen oder H ist und

b) zu 15–50 Gew.-% aus Vinylverbindungen, copolymerisierbaren Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern mit jeweils mindestens einem Phosphoratom

zusammensetzen.

[0017] Die Molmassen M_w der eingesetzten Polyacrylate betragen bevorzugt $M_w \geq 200.000$ g/mol.

[0018] In einer sehr bevorzugten Weise werden für a) Acryl- oder Methacrylmonomere eingesetzt, die aus Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkylgruppen aus 4 bis 14 C-Atomen bestehen, bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen umfassen. Spezifische Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, und deren verzweigten Isomere, wie z.B. Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat.

[0019] Weitere einzusetzende Verbindungsklassen sind monofunktionelle Acrylate bzw. Methacrylate von überbrückten Cycloalkylalkoholen, bestehend aus zu mindestens 6 C-Atomen. Die Cycloalkylalkohole können auch substituiert sein, z.B. durch $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylgruppen, Halogenatomen oder Cyanogruppen. Spezifische Bei-

spiele sind Cyclohexylmethacrylate, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylate und 3,5-Dimethyladamantylacrylat.

[0020] In einer Vorgehensweise werden für a) Monomere eingesetzt; die polare Gruppen wie Carboxylreste, Sulfonsäure, Hydroxyreste, Lactam und Lacton, N-substituiertes Amid, N-substituiertes Amin, Carbamat-, Epoxy-, Thiol-, Alkoxy-, Cyanreste, Ether oder ähnliches tragen.

[0021] Moderate basische Monomere für a) sind z.B. N,N-Dialkylsubstituierte Amide, wie z.B. N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylactam, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, N-Methylolmethacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

[0022] Weitere bevorzugte Beispiele für a) sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Glyceridylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, Glycerylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, Vinylsäure, Tetrahydrofurfurylacrylat, β -Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

[0023] In einer weiteren sehr bevorzugten Vorgehensweise werden als Monomere für a) Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in α -Stellung eingesetzt. Auch hier seien nicht abschließend einige Beispiele genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenechlorid und Acrylonitril.

[0024] Die Monomere für b) umfassen alle Phosphorhaltigen copolymerisierbaren Vinylverbindungen, Acryl- und Methacrylsäureester. Spezifische Beispiele sind Vinylphosphonsäure, Vinylphosphonsäurediethylester, Vinylphosphonsäuredimethylester, Phosphorigsäure-monoallylester-bis-(diisopropylamid), Dimethyl-2-acryloxyethylphosphonat und Diethyl-2-acryloxyethylphosphonat. In einer besonders bevorzugten Auslegung wird Dimethyl-2-acryloxyethylphosphonat eingesetzt.

[0025] Weiterhin werden optional in einer weiteren Vorgehensweise Photoinitiatoren mit einer copolymerisierbaren Doppelbindung als Comonomer für a) eingesetzt. Als Photoinitiatoren sind Norrish-I- und -II-Photoinitiatoren geeignet. Beispiele sind z.B. Benzoinacrylat und ein acryliertes Benzophenon der Fa. UCB (Ebecryl P 36[®]). Im Prinzip können alle dem Fachmann bekannten Photoinitiatoren copolymerisiert werden, die das Polymer über einen Radikalmechanismus unter UV-Bestrahlung vernetzen können. Ein Überblick über mögliche einsetzbare Photoinitiatoren die mit einer Doppelbindung funktionalisiert werden können, wird in Fouassier: „Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications“, Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend wird Carroy et al. in „Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints“, Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London eingesetzt.

[0026] In einer weiteren bevorzugten Vorgehensweise werden zu den beschriebenen Comonomeren Monomere hinzugesetzt, die eine hohe statische Glasübergangstemperatur besitzen. Als Komponenten eignen sich aromatische Vinylverbindungen, wie z.B. Styrol, wobei bevorzugt die aromatischen Kerne aus C₄- bis C₁₈-Bausteinen bestehen und auch Heteroatome enthalten können. Besonders bevorzugte Beispiele sind 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, Methylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 4-Vinylbenzoësäure, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butylphenylmethacrylat, 4-Biphenylacrylat und -methacrylat, 2-Naphthylacrylat und -methacrylat sowie Mischungen aus denjenigen Monomeren, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

[0027] Weiterhin ist eine besondere Eigenschaft der erforderlichen Haftklebemasse, dass die Haftklebemassen nicht entflammbar sind. Die Untersuchung der Entflammbarkeit können nach UL-94 VTM-0, ISO 9772, ISO 9773 und IEC 60707 durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Erfindung wurden die erforderlichen Haftklebemassen nach DIN 40633 ausgeprüft, wobei Z 3 = brennbar, Z 2 = selbstverlöschend und Z 1 = nicht brennbar darstellen.

[0028] Zur Weiterentwicklung können den erforderlichen Haftklebemassen Harze beigemischt sein. Als zuzusetzende klebrigmachende Harze sind ausnahmslos alle vorbekannten und in der Literatur beschriebenen Kleharze einsetzbar. Genannt seien stellvertretend die Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze, deren disportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze, die aliphatischen und aromatischen Koh-

lenwasserstoffharze, Terpenharze und Terpenphenolharze sowie C₅-, C₉- sowie andere Kohlenwasserstoffharze. Beliebige Kombinationen dieser und weiterer Harze können eingesetzt werden, um die Eigenschaften der resultierenden Klebmasse wunschgemäß einzustellen. Im allgemeinen lassen sich alle mit dem entsprechenden Poly(meth)acrylat kompatiblen (löslichen) Harze einsetzen, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze. Auf die Darstellung des Wissensstandes im „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, 1989) sei ausdrücklich hingewiesen.

[0029] Für Hitze-aktivierbare Haftklebemassen kann es von Vorteil sein, Reaktivharze hinzuzusetzen, wie z.B. Phenolharze und Epoxidharze, wie sie z.B. kommerziell erhältlich von der Bakelite AG sind.

[0030] Weiterhin können optional Weichmacher (Plastifizierungsmittel), Füllstoffe (wie z.B. Fasern, Ruß, Zinkoxid, Kreide, Voll- oder Hohlglaskugeln, Mikrokugeln aus anderen Materialien, Kieselsäure, Silikate), Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel, z.B. in Form von primären und sekundären Antioxidantien oder in Form von Lichtschutzmitteln zugesetzt sein.

[0031] Zusätzlich können Vernetzer und Promotoren zur Vernetzung beigemischt werden. Geeignete Vernetzer für die Elektronenstrahlvernetzung und UV-Vernetzung sind beispielsweise bi- oder multifunktionelle Acrylate, bi- oder multifunktionelle Isocyanate (auch in blockierter Form) oder bi- oder multifunktionelle Epoxide.

[0032] Zu einer optionalen Vernetzung mit UV-Licht können den Polyacrylathaftklebemassen UV-absorbierende Photoinitiatoren zugesetzt werden. Nützliche Photoinitiatoren, welche sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651® von Fa. Ciba Geigy®), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte α-Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxypropiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthyl sulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(Oethoxycarbonyl)oxim.

[0033] Die oben erwähnten und weitere einsetzbare Photoinitiatoren und andere vom Typ Norrish I oder Norrish II können folgenden Reste enthalten: Benzophenon-, Acetophenon-, Benzil-, Benzoin-, Hydroxyalkylphenon-, Phenylcyclohexylketon-, Anthrachinon-, Trimethylbenzoylphosphinoxid-, Methylthiophenylmorpholinketon-, Aminoketon-, Azobenzoin-, Thioxanthon-, Hexarylbisimidazol-, Triazin-, oder Fluoren, wobei jeder dieser Reste zusätzlich mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Alkoxygruppen und/oder einer oder mehreren Aminogruppen oder Hydroxygruppen substituiert sein kann. Ein repräsentativer Überblick wird von Fouassier: „Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications“, Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend kann Carroy et al. in „Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints“, Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London herangezogen werden.

Herstellverfahren für die erfinderischen Haftklebemassen

[0034] Zur Polymerisation werden die Monomere dermaßen gewählt, dass die resultierenden Polymere bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen als Haftklebemassen oder Hitze-aktivierbare Haftklebemassen eingesetzt werden können, insbesondere derart, dass die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften entsprechend des „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989) besitzen.

[0035] Zur Erzielung einer bevorzugten Glasübergangstemperatur T_G der Polymere von T_G ≤ 25°C für Haftklebemassen, die bevorzugt bei Raumtemperatur eingesetzt werden, werden entsprechend dem vorstehend gesagten die Monomere sehr bevorzugt derart ausgesucht und die mengenmäßige Zusammensetzung der Monomer-mischung vorteilhaft derart gewählt, daß sich nach der Fox-Gleichung (G1) (vgl. T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) der gewünschte T_G-Wert für das Polymer ergibt.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (G1)$$

[0036] Hierin repräsentiert n die Laufzahl über die eingesetzten Monomere, w_n den Massenanteil des jeweiligen Monomers n (Gew.-%) und T_{G,n} die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus den je-

weiligen Monomeren n in K.

[0037] Für Hitzeaktivierbare Haftklebemassen beträgt die Glasübergangstemperatur bevorzugt größer 25°C, sehr bevorzugt größer 40°C. Es wird wiederum analog zur Fox-Gleichung (G1) vorgegangen.

[0038] Zur Herstellung der Poly(meth)acrylathaftklebemassen werden vorteilhaft konventionelle radikalische Polymerisationen mit den Monomeren 1) und 2) bzw. den zusätzlichen Monomeren durchgeführt. Für die radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden bevorzugt Initiatorsysteme eingesetzt, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxo-Initiatoren. Prinzipiell eignen sich jedoch alle für Acrylate dem Fachmann geläufigen, üblichen Initiatoren. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 19a, S. 60–147 beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise in Analogie angewendet.

[0039] Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen, als einige nicht ausschließliche Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-t-butylperoxid, Azodiisosäurebutyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Diisopropylpercarbonat, t-Butylperoktoat, Benzpinacol. In einer sehr bevorzugten Auslegung wird als radikalischer Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexancarbonsäurenitril) (Vazo 88™ der Fa. DuPont) oder Azo-disobutyronitril (AIBN) verwendet.

[0040] Die mittleren Molekulargewichte M_w der bei der radikalischen Polymerisation entstehenden Haftklebemassen werden sehr bevorzugt derart gewählt, dass sie in einem Bereich von 200.000 bis 4.000.000 g/mol liegen; speziell für die weitere Verwendung als Haftkleber mit anisotropem Verhalten werden Haftklebemassen mit mittleren Molekulargewichten M_w von 400.000 bis 1.400.000 g/mol hergestellt. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes erfolgt über Größenausschlußchromatographie (GPC) oder Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS).

[0041] Die Polymerisation kann in Substanz, in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel, in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser durchgeführt werden. Es wird dabei angestrebt, die verwendete Lösungsmittelmenge so gering wie möglich zu halten. Geeignete organische Lösungsmittel sind reine Alkane (z.B. Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Benzol, Toluol, Xylol), Ester (z.B. Essigsäureethylester, Essigsäurepropyl-, -butyl- oder -hexylester), halogenierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Chlorbenzol), Alkanole (z.B. Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether) und Ether (z.B. Diethylether, Dibutylether) oder Gemische davon. Die wäßrigen Polymerisationsreaktionen können mit einem mit Wasser mischbaren oder hydrophilen Colösungsmittel versetzt werden, um zu gewährleisten, daß das Reaktionsgemisch während des Monomerumsatzes in Form einer homogenen Phase vorliegt. Vorteilhaft verwendbare Colösungsmittel für die vorliegende Erfindung werden gewählt aus der folgenden Gruppe, bestehend aus aliphatischen Alkoholen, Glycolen, Ethern, Glycolethern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidinonen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, Organosulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivaten, Hydroxyetherderivaten, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen, sowie Derivaten und Gemischen davon.

[0042] Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 2 und 72 Stunden. Je höher die Reaktionstemperatur gewählt werden kann, das heißt, je höher die thermische Stabilität des Reaktionsgemisches ist, desto geringer kann die Reaktionsdauer gewählt werden.

[0043] Zur Initiierung der Polymerisation ist für die thermisch zerfallenden Initiatoren der Eintrag von Wärme essentiell. Die Polymerisation kann für die thermisch zerfallenden Initiatoren durch Erwärmen auf 50 bis 160 °C, je nach Initiatortyp, initiiert werden.

[0044] Für die Herstellung kann es auch von Vorteil sein, die Acrylathaftklebemassen in Substanz zu polymerisieren. Hier eignet sich insbesondere die Präpolymerisationstechnik einzusetzen. Die Polymerisation wird mit UV-Licht initiiert, aber nur zu einem geringen Umsatz ca. 10–30 % geführt. Anschließend kann dieser Polymerisatsirup z.B. in Folien eingeschweißt werden (im einfachsten Fall Eiswürfel) und dann in Wasser zu hohem Umsatz durchpolymerisiert werden. Diese Pellets lassen sich dann als Acrylatschmelzkleber einsetzen, wobei für den Aufschmelzvorgang besonders bevorzugt Folienmaterialien eingesetzt werden, die mit dem Polyacrylat kompatibel sind. Auch für diese Präparationsmethode lassen sich die thermisch-leitfähigen Materialzusätze vor oder nach der Polymerisation zusetzen.

[0045] In weiteren Auslegungsvarianten der Erfindung werden zur Herstellung der erfinderischen Haftklebe-

massen kontrollierte radikalische oder lebende Polymerisationsprozesse eingesetzt.

[0046] Ein anderes vorteilhaftes Herstellungsverfahren für die Poly(meth)acrylathaftklebemassen ist die anionische Polymerisation. Hier werden als Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z.B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

Beschichtung, Träger, Vernetzung

[0047] Zur Herstellung von Haftklebebändern werden die oben beschriebenen Polymere aus Lösung oder bevorzugt als Hotmelt-Systeme (also aus der Schmelze) beschichtet. Für das Herstellungsverfahren kann es daher erforderlich sein, das Lösemittel von der Haftklebemasse zu entfernen. Hier können im Prinzip alle dem Fachmann bekannten Verfahren eingesetzt werden. Ein sehr bevorzugtes Verfahren ist die Aufkonzentration über einen Ein- oder Doppelschneckenextruder. Der Doppelschneckenextruder kann gleich- oder gegenläufig betrieben werden. Das Lösemittel oder Wasser wird bevorzugt über mehrere Vakuumstufen abdestilliert. Zudem wird je nach Destillationstemperatur des Lösemittels gegengeheizt. Die Restlösemittelanteile betragen bevorzugt < 1 %, mehr bevorzugt < 0,5 % und sehr bevorzugt < 0,2 %. Der Hotmelt wird aus der Schmelze weiterverarbeitet.

[0048] Insbesondere für die Verarbeitung aus der Schmelze weisen die erfundenen Haftklebemassen Vorteile auf, da auf einen weiteren Prozessschritt der Additivierung mit Flammenschutzmitteln verzichtet werden kann.

[0049] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird eine Orientierung innerhalb der Haftklebemasse durch das Beschichtungsverfahren erzeugt. Zur Beschichtung als Hotmelt und können unterschiedliche Beschichtungsverfahren herangezogen werden. In einer Ausführung werden die erfundenen Haftklebemassen über ein Walzenbeschichtungsverfahren beschichtet. Eine Orientierung kann – wenn erforderlich – über Recken erzeugt werden. Unterschiedliche Walzenbeschichtungsverfahren sind im „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989) beschrieben. In einer weiteren Ausführung werden die erfundenen Haftklebemassen über eine Schmelzdüse beschichtet. Hier kann zwischen dem Kontakt und dem Kontaktlosen Verfahren unterschieden werden.

[0050] In einem weiteren Verfahren wird die erfundene Haftklebemasse durch die Extrusionsbeschichtung aufgetragen. Die Extrusionsbeschichtung wird bevorzugt mit einer Extrusionsdüse vorgenommen. Die verwendeten Extrusionsdüsen können vorteilhaft aus einer der drei folgenden Kategorien stammen: T-Düse, Fischschwanz-Düse und Bügel-Düse. Die einzelnen Typen unterscheiden sich durch die Gestalt ihres Fließkanals. Durch die Form der Extrusionsdüse kann ebenfalls eine Orientierung innerhalb des Schmelzhaftklebers erzeugt werden. Weiterhin kann hier – in Analogie zur Schmelzdüsenbeschichtung – ebenfalls eine Orientierung nach dem Düsenaustritt durch Reckung des Haftklebebandfilmes erzielt werden.

[0051] Die mit der erfundenen Haftklebemasse ausgerüsteten Haftklebebänder können unterschiedliche Formen annehmen.

[0052] In einer Ausführung werden Transfer-Tapes hergestellt. Als Trägermaterial eignen sich z.B. alle silikonisierten oder fluorierten Folien mit einer Releasewirkung. Als Folienmaterialien seien hier nur beispielhaft BOPP, MOPP, PET, PVC, PUR, PE, PE/EVA, EPDM, PP und PE genannt. Weiterhin lassen sich für Transfer-tapes auch Trennpapiere (Glassine Papiere, Kraft Papiere, polyolefinisch beschichtete Papiere) einsetzen.

[0053] Für den Fall, dass das Trägermaterial in der Haftklebemasse verbleibt (z.B. in Form einer Trägerfolie), wird bevorzugt ein Trägermaterial eingesetzt, welches ebenfalls eine hohe Flammfestigkeit besitzt. Auch für diesen Fall lassen sich Folien einsetzen, die z.B. entsprechende Flammenschutzmittel wie Phosphor enthalten. Es können aber auch Metallfolien eingesetzt werden. Folien können z.B. auf Polyimiden, PET oder PEN basieren.

[0054] Zur optionalen UV-Vernetzung wird mittels kurzwelliger ultravioletter Bestrahlung in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 400 nm, je nach verwendetem UV-Photoinitiator, bestrahlt, insbesondere unter Verwendung von Quecksilber-Hochdruck- oder -Mitteldruck-Lampen bei einer Leistung von 80 bis 240 W/cm. Die Bestrahlungsintensität wird der jeweiligen Quantenausbeute des UV-Photoinitiators und dem einzustellenden Vernetzungsgrad angepasst.

[0055] Weiterhin ist es möglich, die erfundenen Haftklebemassen mit Elektronenstrahlen zu vernetzen. Ty-

pische Bestrahlungsvorrichtungen, die zum Einsatz kommen können, sind Linearkathodensysteme, Scannersysteme bzw. Segmentkathodensysteme, sofern es sich um Elektronenstrahlbeschleuniger handelt. Eine ausführliche Beschreibung des Stands der Technik und die wichtigsten Verfahrensparameter findet man bei Skelhorn, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, London. Die typischen Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich zwischen 50 kV und 500 kV, vorzugsweise 80 kV und 300 kV. Die angewandten Streudosen bewegen sich zwischen 5 bis 150 kGy, insbesondere zwischen 20 und 100 kGy.

[0056] Es können auch beide Vernetzungsverfahren angewendet werden oder andere Verfahren, die hochenergetische Bestrahlung ermöglichen.

[0057] In einer weiteren Ausführungsform werden die erforderlichen Haftklebemassen thermisch vernetzt. Hierzu können die erforderlichen Haftklebemassen Multifunktionelle Epoxide, Isocyanate, Hydroxide, Amine, Metallsalze oder Metallchelate enthalten, die dann unter Temperaturaktivierung mit der Polymerkette der erforderlichen Haftklebemasse reagieren.

[0058] Die Messung der Orientierung der erforderlichen Haftklebemasse kann mit einem Polarimeter, mit Infrarot-Dichroismus oder mit Röntgenstreuung erfolgen. Es ist bekannt, daß die Orientierung in Acrylhaftklebemassen im unvernetzten Zustand in vielen Fällen lediglich einige Tage erhalten bleibt. Das System relaxiert in der Ruhe- oder Lagerungszeit und verliert seine Vorzugsrichtung. Durch die Vernetzung nach der Beschichtung kann dieser Effekt bedeutend verstärkt werden. Die Relaxierung der orientierten Polymerketten konvergiert gegen Null, und die orientierten Haftklebemassen können ohne Verlust ihrer Vorzugsrichtung über einen sehr großen Zeitraum gelagert werden.

[0059] In einer bevorzugten Methode wird das Maß der Orientierung durch die Messung des Rückschrumpfes im freien Film ermittelt.

Verwendung

[0060] Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der flammfesten erforderlichen Haftklebemassen für Haftklebebänder. Derartige Produkte werden besonders bevorzugt zur Verklebung in der Elektrik- und Elektronikindustrie eingesetzt. Besonders bevorzugt werden solche erforderlichen Haftklebebänder zur Verklebung von flexiblen Leiterbahnen eingesetzt, die z.B. mit Epoxidplatten z.T. verstärkt werden. Diese Verbindung muss Lötbadbeständig sein und dementsprechend auch flammfest. Weiterhin wird die erforderliche Haftklebemasse zur Herstellung von Flexible Printed Circuit Boards eingesetzt, wobei hier Cu-Folien und Polyimid bzw. Polyesterfolien miteinander verklebt werden.

Experimente

[0061] Die Erfindung wird im folgenden durch Experimente beschrieben, ohne sich durch die Wahl der untersuchten Proben unnötig beschränken zu wollen.

[0062] Folgende Testmethoden wurden angewendet.

180° Klebkrafttest (Test A)

[0063] Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester gecoateten Haftklebemasse wurde auf Stahlplatten aufgebracht. Es wurde – je nach Richtung und Reckung – Längs oder Quermuster auf der Stahlplatte verklebt. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 30 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt.

Flammfestigkeit (Test B)

[0064] Der Test wurde analog DIN 40633 durchgeführt. Die Muster wurden für diesen Test vom Trennpapier auf eine Polyimidfolie (Kapton™ der Fa. DuPont) umkaschiert.

Verklebungsfestigkeit (Test C)

[0065] Ein 10 mm breiter Streifen einer auf einer Polyimid-Folie gecoateten Hitze-aktivierbaren Haftklebemasse wurde auf eine Stahlplatte mit 200°C und einem Anpreßdruck von 2 bar auflaminiert. Die Druck/Temperaturbelastung wurde für 10 Sekunden vorgenommen. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 30 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt.

Ausführungsbeispiel

Herstellung der Proben

Referenzbeispiel 1

[0066] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 l-Glasreaktor wurde mit 8 g Acrylsäure, 392 g 2-Ethylhexylacrylat, und 300 g Aceton/Isopropanol (97:3) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Röhren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt und 0.2 g Vazo 67® (Fa. Du Pont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0.2 g Vazo 67® hinzugegeben. Nach 3 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol Gemisch verdünnt. Zur Reduktion der Restinitiatoren wurden nach 8 und nach 10 h jeweils 0.4 g Perkadox 16® (Fa. Akzo Nobel) hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 22 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Klebemasse wurden dann unter Wärme und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und als Hotmelt durch eine Düse auf eine silikonisiertes Trennpapier (der Fa. Laufenberg) beschichtet (Masseauftrag 50 g/m²).

[0067] Die Haftklebemassen wurde mit 60 kGy und 200 kV ES vernetzt und nach den Testmethoden A und B ausgetestet.

Referenzbeispiel 2

[0068] Es wurde analog Referenzbeispiel 1 vorgegangen. Das Polymer wurde mit 30 Gew.-% Magnesiumhydroxid/Aluminiumhydroxid (Martinal OL-104S) abgemischt.

Referenzbeispiel 3

[0069] Es wurde analog Referenzbeispiel 1 vorgegangen. Das Polymer wurde mit 45 Gew.-% Magnesiumhydroxid/Aluminiumhydroxid (Martinal OL-104S) abgemischt.

Referenzbeispiel 4

[0070] Es wurde analog Referenzbeispiel 1 vorgegangen. Das Polymer wurde mit 15 Gew.-% mikroverkap-selten roter Phosphor (Safest S3) abgemischt.

Referenzbeispiel 5

[0071] Es wurde analog Referenzbeispiel 1 vorgegangen. Das Polymer wurde mit 60 Gew.-% Oligophosphat (Reofos 65™ der Fa. Great Lake Chemicals) abgemischt.

Referenzbeispiel 6

[0072] Es wurde analog Referenzbeispiel 1 vorgegangen. Das Polymer wurde mit 20 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat (Pyrovatex) abgemischt.

Beispiel 1

[0073] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 l-Glasreaktor wurde mit 8 g Acrylsäure, 60 g Dimethyl-2-acryloxyethylphosphonat, 332 g 2-Ethylhexylacrylat, und 300 g Aceton/Isopropanol (97:3) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Röhren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt und 0.2 g Vazo 67® (Fa. Du Pont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75°C erwärmt und die

Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0.2 g Vazo™ 67 (DuPont, 2,2-Azobis-(1-methylbutyronitril)) hinzugegeben. Nach 3 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol Gemisch verdünnt. Zur Reduktion der Restinitiatoren wurden nach 8 und nach 10 h jeweils 0.4 g Perkadox™ 16 (Fa. Akzo Nobel Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxy dicarbonat) hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 22 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Klebemasse wurden dann unter Wärme und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und als Hotmelt durch eine Düse auf eine silikonisiertes Trennpapier (der Fa. Laufenberg) beschichtet (Masseeauftrag 50 g/m²).

[0074] Die Haftklebemassen wurde mit 60 kGy und 200 kV ES vernetzt und nach den Testmethoden A und B ausgetestet.

Beispiel 2

[0075] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 l-Glasreaktor wurde mit 20 g Acrylsäure, 90 g Dimethyl-2-acryloxyethylphosphonat, 302 g 2-Ethylhexylacrylat, und 300 g Aceton/Isopropanol (97:3) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt und 0.2 g Vazo™ 67 (Fa. Du Pont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0.2 g Vazo™ 67 hinzugegeben. Nach 3 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol Gemisch verdünnt. Zur Reduktion der Restinitiatoren wurden nach 8 und nach 10 h jeweils 0.4 g Perkadox™ 16 (Fa. Akzo Nobel) hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 22 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Klebemasse wurden dann unter Wärme und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und als Hotmelt durch eine Düse auf eine silikonisiertes Trennpapier (der Fa. Laufenberg) beschichtet (Masseeauftrag 50 g/m²).

[0076] Die Haftklebemassen wurde mit 60 kGy und 200 kV ES vernetzt und nach den Testmethoden A und B ausgetestet.

Beispiel 3

[0077] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 l-Glasreaktor wurde mit 20 g Acrylsäure, 120 g Dimethyl-2-acryloxyethylphosphonat, 100 g Methylmethacrylat, 160 g 2-Ethylhexylacrylat, und 300 g Aceton/Isopropanol (95:5) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt und 0.2 g Vazo™ 67 (Fa. Du Pont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0.2 g Vazo™ 67 hinzugegeben. Nach 3 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol Gemisch verdünnt. Zur Reduktion der Restinitiatoren wurden nach 8 und nach 10 h jeweils 0.4 g Perkadox™ 16 (Fa. Akzo Nobel) hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 22 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Klebemasse wurden dann unter Wärme und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und als Hotmelt durch eine Düse auf eine silikonisiertes Trennpapier (der Fa. Laufenberg) beschichtet (Masseeauftrag 50 g/m²).

[0078] Die Haftklebemassen wurde mit 60 kGy und 200 kV ES vernetzt und nach den Testmethoden B und C ausgetestet.

Resultate

[0079] In einem ersten Schritt wurde die Flammfestigkeit von allen Beispielen ermittelt. Die Kategorisierung fand nach Z = 1 (nicht brennbar), Z = 2 (selbstverlöschend) und Z = 3 (brennbar) nach DIN 40633 statt.

Tabelle 1. Übersicht Flammfestigkeit (Test B).

Beispiele	Flammfestigkeit (Test B)
Referenzbeispiel1	Z = 3
Referenzbeispiel2	Z = 3
Referenzbeispiel3	Z = 2
Referenzbeispiel4	Z = 2
Referenzbeispiel5	Z = 3
Referenzbeispiel6	Z = 2
1	Z = 1
2	Z = 1
3	Z = 1

[0080] Der Tabelle 1 ist zu entnehmen, dass nur mit den erforderlichen Beispielen 1 bis 3 die höchste Stufe Z = 1 erreicht wurde und somit diese Haftklebemassen absolut nicht brennbar sind.

[0081] Zur weiteren Charakterisierung wurden von den haftklebrigen Beispielen die Klebkraft auf Stahl bestimmt.

[0082] Die ermittelten Werte sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Klebkraft auf Stahl

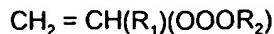
Beispiel	Klebkraft auf Stahl (Test A) in [N/cm]
Referenzbeispiel1	4.5
Referenzbeispiel2	1.0
Referenzbeispiel3	0.5
Referenzbeispiel4	3.4
Referenzbeispiel5	1.0
Referenzbeispiel6	3.4
Beispiel1	4.5
Beispiel2	4.9

[0083] Alle Referenzbeispiele zeigen durch die Additivierung eine reduzierte Sofortklebkraft auf Stahl. Die erforderlichen Beispiele zeigen dagegen eine unveränderte Klebkraft und weisen somit deutliche Vorteile gegenüber bestehende Konzepte zur Verbesserung des Flammschutzes von Acrylathaftklebemassen.

[0084] Für das Hitzeaktivierbare Beispiel 3 wurde die Klebkraft auf Stahl nach Hitzeaktivierung bei 200°C gemessen. Für Beispiel 3 ergab sich eine Verklebungsfestigkeit von 43 N/cm.

Patentansprüche

1. Haftklebemassen, insbesondere nach DIN 40633 flammfeste Acrylathaftklebemassen mit mindestens 15 Gew.% eines phosphorhaltigen kovalent gebundenen Monomers.
2. Haftklebemassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer Monomerenzusammensetzung mit
 - a) 50 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, aus Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern und/oder deren freien Säuren mit der Formel



(I),

wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 und R_2 eine Alkylkette mit 1 bis 20 C-Atomen oder H ist, und

b) 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, aus Vinylverbindungen, copolymerisierbaren Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern mit jeweils mindestens einem Phosphoratom, bestehen.

3. Haftklebemassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass in (I) die Alkylkette R_2 4 bis 14 C-Atome umfasst.

4. Haftklebemassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in (I) die Alkylkette R_2 4 bis 9 C-Atome umfasst.

5. Haftklebemassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass neben dem Monomer in a) Photoinitiatoren mit einer copolymerisierbaren Doppelbindung als Comonomer enthalten sind.

6. Haftklebemassen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass neben dem Comonomer aromatische Vinylverbindungen als weitere Monomere enthalten sind.

7. Haftklebemassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftklebemassen Harze und/oder Weichmacher (Plastifizierungsmittel), Füllstoffe, Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel, Alterungsmittel sowie Vernetzer enthalten.

8. Haftklebemassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftklebemassen Vernetzer und Promotoren zur Vernetzung oder bei einer Vernetzung mit UV-Licht UV-absoberende Photoinitiatoren enthalten.

9. Haftklebemassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Molmassen der Poly(meth)acrylate $M_w \geq 200.000$ g/mol beträgt.

10. Verfahren zur Herstellung von Haftklebemassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mit Monomeren mit einer Zusammensetzung von
a) 50 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, aus Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern und/oder deren freien Säuren mit der Formel



(I),

wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 und R_2 eine Alkylkette mit 1 bis 20 C-Atomen oder H ist, und

b) 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, aus Vinylverbindungen, copolymerisierbaren Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern mit jeweils mindestens einem Phosphoratom, eine radikalische oder anionische Polymerisation durchgeführt wird.

11. Verfahren zur Herstellung von Haftklebemassen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass für die radikalische Polymerisation Initiatorsysteme mit weiteren radikalischen Initiatoren eingesetzt werden.

12. Verfahren zur Herstellung von Haftklebemassen nach Anspruch 10 und/oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Initiatoren für die radikalische Polymerisation thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxo-Initiatoren eingesetzt werden.

13. Verfahren zur Herstellung von Haftklebemassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszeit bei der radikalischen Polymerisation zwischen 2 bis 72 Stunden beträgt.

14. Verfahren zur Herstellung von Haftklebemassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass während der radikalischen Polymerisation auf 50 bis 160°C erwärmt wird.

15. Verfahren zur Herstellung von Schmelzhaftklebemassen nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Acrylathaftklebemasse zu einem, insbesondere nach DIN 40633 flammfesten Acrylatschmelzkleber aufkonzentriert wird.

16. Verfahren zur Herstellung von Haftklebebändern mittels der Haftklebemasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

- b) das Lösemittel bis zu einem Restanteil von < 1 % aus der Haftklebemasse entfernt wird, anschließend
- b) die Haftklebemasse mittels Walzenbeschichtung oder über eine Schmelzdüse oder mittels Extrusionsbeschichtung auf ein Trägermaterial aufgetragen wird, und dann
- c) die Haftklebemasse vernetzt wird.

17. Verfahren zur Herstellung von Haftklebebändern mittels der Haftklebemassen nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, das durch die Beschichtung aus der Schmelze eine Orientierung in der flammfesten Haftklebemasse erzeugt wird.

18. Verfahren zur Herstellung von Haftklebebändern nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Trägermaterial silikonisierte oder fluorierte Folien, Trennpapiere oder Flammenschutzmittel enthaltende Folien eingesetzt werden.

19. Verfahren zur Herstellung von Haftklebebändern nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung mittels hochenergetischer Bestrahlung oder thermisch durchgeführt wird.

20. Haftklebeband nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftklebemasse oder auch das Trägermaterial, insbesondere nach DIN 40633 flammfest sind.

21. Verwendung von Haftklebemassen nach Anspruch 1 für flammfeste und Hitzeaktivierbare Haftklebe-bänder.

22. Verwendung von Haftklebebändern und Haftklebemassen nach einem oder mehreren der vorangegan-genen Ansprüche für die Herstellung bzw. Verklebung von Flexible Printed Circuit Boards.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen